



TITLE:

Effects of adding foreign particles on  
crystallization and physical properties of fat-  
based products( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Yoshikawa, Shinichi

---

CITATION:

Yoshikawa, Shinichi. Effects of adding foreign particles on crystallization and physical properties of fat-based products. 京都大学, 2016, 博士(農学)

ISSUE DATE:

2016-07-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r13044>

RIGHT:

許諾条件により本文は2017-07-01に公開

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 農 学 )	氏名	吉川 真一
論文題目	Effects of adding foreign particles on crystallization and physical properties of fat-based products (油脂製品の結晶化・物性に及ぼす外部粒子添加の影響)		
(論文内容の要旨)			
<p>トリアシルグリセロール (TAG) を主成分とする油脂は食品、化粧品、医薬品などに広く利用されており、その結晶化・融解特性は製品の品質、生産性、保存安定性を左右する。特に、結晶化の初期段階に起こる核形成は、後続する結晶構造の発達、ひいてはテクスチャーに影響するため、これを制御する方法が求められてきた。</p> <p>結晶核は大きく分けて2つの様式で発生し、一方は溶質の自発的な結晶化に伴う均一核形成、他方は溶質との親和性が高い基材をテンプレート (鋳型) にして起こる不均一核形成である。これまでの研究から、不均一核形成を促進する物質が核形成の制御に役立つことが明らかとなり、油脂に対しては高融点の油脂結晶や乳化剤、ワックスなどが用いられてきた。これらはいずれも油脂と類似の化学構造 (脂肪酸鎖) を有し、油脂への溶解性が比較的高いという特徴をもつ。このため、結晶状態では結晶化促進効果を示すが、溶解状態では油脂分子のクラスター形成を攪乱し、結晶化を遅延するリスクもあった。したがって、結晶化促進効果を期待する場合、溶解度を超える高い濃度でこれらの物質を添加する必要があった。</p> <p>本研究では、「油脂との親和性が高く溶解性の低い外部粒子は、少量でも油脂の結晶化を促進する」という仮説を立て、種々の難溶性粒子の中から新しい結晶化促進物質を探索した。さらに、外部粒子の添加効果に影響する因子や物性に及ぼす影響を調べ、油脂製品への応用を検討した。</p> <p>第1章では、概論として、一般的な結晶の構造とX線により結晶構造を解析する原理、TAG結晶の多形性および核形成の動力学について述べ、特に結晶構造の発達過程における核形成制御の重要性に言及した。さらに、不均一核形成を誘導する従来型の結晶化促進剤の問題点を例に挙げながら、本研究の意義と目的を明らかにした。</p> <p>第2章では、示差走査熱量測定 (DSC) による結晶化促進物質のスクリーニングを行い、それらの物質がTAG結晶化に及ぼす影響を調べた。単一酸型飽和TAGであるトリラウリン (LLL)、トリミリスチン、トリパルミチン (PPP) を高温で融解し、様々な候補物質を添加した。これらの油脂の冷却過程におけるDSC測定を行った結果、発熱ピーク開始温度 (結晶化開始温度 <math>T_i</math> と定義) を上昇させる結晶化促進効果を示したものは次の6物質であった。すなわち、無機系のタルク、カーボンナノチューブ、グラファイト、および有機系のテオブロミン、エラグ酸二水和物、テレフタル酸であり、いずれもTAGと類似の化学構造をもたない。X線回折測定 (XRD) および偏光顕微鏡観察の結果から、これらの物質が、より安定な多形のTAG結晶の形成を促進し、結晶の形態や成長様式に影響することが明らかとなった。</p> <p>第3章では、食品や化粧品で用いられるタルクに焦点を当て、添加効果に影響する因子を調べた。タルクは化学式<math>\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2</math>で表される結晶性粘土鉱物で、粒子表面に疎水的な劈開面と親水的なエッジ面を併せもつ。このようなタルク粒子をLLL、PPP、および混酸型飽和／不飽和TAGである1,3-ジパルミトイル-2-オレオイルグリセロール (POP) に添加し、結晶化促進効果に対するタルク粒子径、タルク添加濃度、冷却速度、TAG種、タルク表面疎水化処理の影響を確認した。XRD-DSC同時測定および偏光顕微鏡観察の結果から、次のことが示唆された。①タルクによるLLLの結晶化促進効果は微量添加 (0.01 wt%) でも発現し、粒子径の低下や添加濃度の上昇と</p>			

ともに大きくなる。②同効果は冷却速度依存性を示し、LLLの場合のみならず、PP P、POPについても同様である。③同効果がタルク表面疎水化処理の影響を受けないことから、疎水的な劈開面に作用部位が存在する。

第4章では、タルク粒子を多成分TAGからなる精製パーム油（RPO）に添加し、結晶化挙動および物性への影響をバルク油とショートニングの系で評価した。バルク油のDSC分析より、タルクはPPPやPOPを含む高融点成分の結晶化を優先的に促進することが示された。このような結晶化動力学の変化は、偏光顕微鏡で観察される油脂結晶の微細化や凝集構造の変化を伴い、低温域（0～12℃）における粘弾性上昇の抑制につながった。ショートニングは、タルク粒子を分散させたRPO融液を急冷・混練することにより作製した後、5℃で保存した。メジアン径が0.6 μmのタルクを0.2 wt%添加すると、5℃での保存中のβ型結晶および3鎖長構造の出現が遅延し、結晶組織の均質性向上ならびに硬さの低下が認められた。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し  
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

油脂の主成分であるトリアシルグリセロール (TAG) の結晶化挙動は、油脂製品の品質、生産性、保存安定性を左右する。特に、結晶化の初期段階に起こる核形成は、後続する結晶構造の発達、ひいてはテクスチャーに影響するため、これを制御することは産業上、重要な課題である。これまでの研究から、不均一核形成を促進する物質が核形成の制御に役立つことが知られていたが、これらの物質は、いずれも油脂と類似の化学構造 (脂肪酸鎖) を有し、油脂への溶解性が比較的高いという特徴をもっていた。本研究では、「油脂との親和性が高く溶解性の低い外部粒子は、少量でも油脂の結晶化を促進する」という仮説を立て、種々の難溶性粒子の中から新しい結晶化促進物質を探索した。さらに、外部粒子の添加効果に影響する因子の解明を試みるとともに、外部粒子の添加によって油脂およびその加工品の物性を制御できるのか検証を行った。評価される点は以下の通りである。

1. 結晶化促進物質のスクリーニングを広く行った結果、従来とは全く異なるタイプのTAG結晶化促進物質を見出した。これらの物質は、より安定な多形のTAG結晶の形成を促進し、結晶の形態や成長様式に影響することを明らかにした。
2. 結晶化促進物質のうち食品や化粧品で用いられるタルク粒子に焦点を当て解析を進めた結果、タルクによる油脂の結晶化促進効果は、その粒子径や添加濃度、油脂の冷却速度などの要因に依存することを明らかにした。また、結晶化促進効果には、タルク粒子表面の疎水的な劈開面が重要な役割を演じていることを示した。
3. 多成分のTAGからなる精製パーム油 (RPO) にタルク粒子を添加することによって、高融点TAGの結晶化が優先的に促進されることを示した。また、RPOを原料としたショートニングにタルク粒子を添加することにより、その貯蔵中の物性変化を制御できる可能性が示された。

以上のように、本論文は、油脂と類似の化学構造をもたない外部粒子を添加することにより、油脂結晶の不均一核形成が促進されること、および油脂物性の制御が可能であることを示唆したものであり、品質評価学、油脂化学、油脂加工学、食品製造学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士 (農学) の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成28年6月16日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士 (農学) の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降 (学位授与日から3ヶ月以内)